



STATE INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE
OF THE P.R.C

SITE SEARCH



Home

About sipo

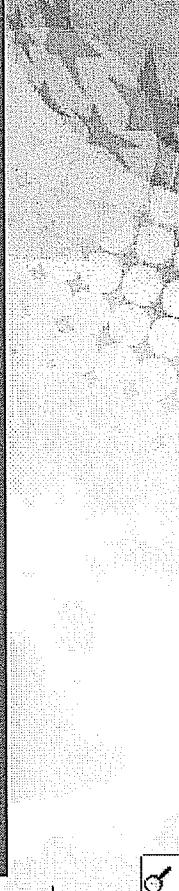
News

Law&policy

Priority

Patent

Other



TITLE

Composite nano antiseptic titania/silica powder and its prep

Application Number	02111569	Application Date	2002.04.29
Publication Number	1384150	Publication Date	2002.12.11
Priority Information			
International Classification	C09C1/36,C09C3/06		
Applicant(s) Name	Shanghai Inst. of Silicate, Chinese Academy of Sciences		
Address	Gao Lian,Zhang Rubing		
Inventor(s) Name	pan zhen		
Patent Agency Code	31002		

Abstract

The present invention belongs to the field of ceramic nano-powder. Through the reaction of titanium sulfate with sodium silicate, dispersing the reaction produced precipitate into the solution of silver nitrate, adding Na₃PO₄ solution for mixing reaction producing Ag₃PO₄ precipitate, drying and calcining, composite TiO₂/SiO₂ nano-powder with excellent dispersivity is produced. Because TiO₂ particle is coated with one layer of SiO₂ film, the TiO₂/SiO₂ nanoparticle has reduced surface energy and is hardly aggregated and the composite TiO₂/SiO₂ nano-powder has excellent disperse state and narrow size distribution of 40-50 nm. The composite TiO₂/siO₂ nano-powder has high bactericidal effect to coliform bacteria, candida albicans and staphylococcus aureus.

Machine Translation Close

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 1/36

C09C 3/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02111569.9

[43] 公开日 2002 年 12 月 11 日

[11] 公开号 CN 1384150A

[22] 申请日 2002.4.29 [21] 申请号 02111569.9

[71] 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市定西路 1295 号

[72] 发明人 高 濂 张汝冰

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 潘振甦

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 纳米氧化钛/氧化硅复合抗菌粉料及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料的制备方法。属于陶瓷纳米粉体领域。其特征在于采用硫酸钛与硅酸钠反应，将反应所得沉淀分散在硝酸银溶液中，并加入 Na_3PO_4 溶液混合反应，生成 Ag_3PO_4 沉淀，然后经干燥、焙烧得到分散性很好的纳米复合微粉。用本发明方法制得的纳米复合 TiO_2/SiO_2 粉体表现出良好的分散状态，无严重团聚和大块堆积的现象，这主要是由于在 TiO_2 粒子表面包覆了一层 SiO_2 膜，降低了纳米 TiO_2/SiO_2 粒子的表面能，使复合后的粒子不易于团聚，且粒度分布范围窄，粒径范围为 40–50nm。该纳米复合抗菌粉对大肠杆菌、白色念珠菌和金黄色葡萄球菌均具有良好的杀灭作用，作用 60 分钟，杀灭率均可达到 98%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料，其特征在于在 TiO_2 粒子表面包复一层 SiO_2 膜， Ag^+ 以化学键合的方式结合在基质晶体晶格中。
2. 按权利要求 1 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料，其特征在于所述的 Ag^+ 是以磷酸银形式存在； TiO_2/SiO_2 复合粉体的粒径为 40-50nm。
3. 按权利要求 1 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料的制备方法，其特征在于采用硫酸钛与硅酸钠反应，再将反应所得沉淀分散在硝酸银溶液中，并加入 Na_3PO_4 溶液混合反应，生成 Ag_3PO_4 沉淀，然后经干燥、焙烧而成。
4. 按权利要求 3 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料的制备方法，其特征在于具体工艺参数和步骤是：
 - (1) 将 0.2-0.5mol/l $Ti(SO_4)_2$ 滴入 0.4-1.0mol/l 钠水玻璃溶液中；PH 调节至 8-10；
 - (2) 保持 PH 值，搅拌、老化 2-5 小时；
 - (3) 以 2500-4500 转/分的速度离心沉降，先用蒸馏水洗涤，再用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液洗涤；
 - (4) 将沉淀物分散在 0.1-0.8% 的硝酸银溶液中，并加入 Na_3PO_4 溶液，反应生成 Ag_3PO_4 0.02-0.80% 的沉淀；
 - (5) 在 60-80℃ 真空干燥 8h，再升温至 100-250℃ 干燥，最后在 200-300℃ 焙烧而制成。
5. 按权利要求 3 或 4 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料的制备方法，其特征在于 Na_3PO_4 和 $AgNO_3$ 按 3:1 克分子比进行反应。
6. 按权利要求 4 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料的制备方法，其特征在于洗涤用 $(NH_4)_2CO_3$ ，浓度为 10%-50%。
7. 按权利要求 1 所述的纳米 TiO_2/SiO_2 复合抗菌粉料，其特征在于它对大肠杆菌、白色念珠菌和金黄色葡萄球菌具有良好的杀灭作用，在磷酸银浓度为 0.1% 时，作用 60 分钟，灭菌率达 98%。

纳米氧化钛/氧化硅复合抗菌粉料及制备方法

技术领域

本发明涉及纳米氧化钛/氧化硅 (TiO_2/SiO_2) 复合抗菌粉料、制备方法。属于陶瓷纳米粉体领域。

背景技术

当前，纳米 TiO_2 粉体以其优异的抗菌性能成为抗菌材料开发研究的热点之一 (S.Kayano, Y. Kikuchi, K. Hashzmoto, et al. Environ. Sci. Tech. 1998, 32 (5): 726; M. J. Domck, M. W. Lechevallier et al. Appl. Environ. Micro, 1984; 48(2): 289)。纳米 TiO_2 广泛应用于抗菌水处理装置、食品包装、卫生日用品、化妆品、纺织品、抗菌性餐具和切菜板、抗菌地毯、医用敷料及医用设备等耐用的消费品。抗菌剂的种类繁多，性能各异。而且纳米 TiO_2 还有以下几个特点：一是抗菌效率高，如银系抗菌剂的效果约在 24h 左右发生，而氧化钛仅需 1h 左右；二是 TiO_2 是一种半永久维持抗菌效果的抗菌剂，不像其它抗菌剂会随着抗菌剂的溶出而效果逐渐下降；三是有很好的安全性，可用于食品添加剂等，与皮肤接触无不良影响。（参见马承银，杨翠纯 .化工新型材料，1994(4):41-42；樊安，祖庸.钛工业进展，1998(3):33-34）但是纯纳米 TiO_2 的杀菌作用必须有紫外线照射（包括阳光中的紫外线），对可见光的利用率较低；且对不同的细菌有不同的杀菌作用，这既是其优点，又是其缺点，有的细胞壁对光催化反应敏感，有些细菌则对这种反应具有防护作用；纳米 TiO_2 粉体易团聚，从而减少与细菌的接触面积，影响了杀菌效果。为了克服单一纳米 TiO_2 抗菌剂的局限性，是否可以 TiO_2 为载体核，通过适当的沉降反应，在其表面包覆一层纳米二氧化硅，在一定的程度上具有控制抗菌成分缓释的作用，可延长粉体抗菌有效期，而且由于在 TiO_2 粒子表面

包覆了一层 SiO_2 膜，降低了纳米 TiO_2 粒子的表面能，使复合后的粒子不易于团聚，提高了杀菌效果。由于银的费米能级小于 TiO_2 的费米能级，即在银离子的电子密度小于 TiO_2 导带的电子密度。这不仅能影响电子-空穴对的复合率，提高表面羟基位，改善抗菌效果，还可以使 TiO_2 的吸收波长范围扩大到可见光区域，提高抗菌效率。这正是本发明的构思。

发明内容

依上述构思，本发明的目的在于提供一种纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合抗菌粉体及制备方法，希望它能克服单纯纳米抗菌粉料存在的问题，使抗菌性能优于纯纳米 TiO_2 抗菌粉料。

纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合抗菌粉料是采用在水玻璃溶液中加入 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ，再调节溶液参数使 TiO_2 粒子沉淀出来的方法制备的，并在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 载体中吸附微量磷酸银。制备的多孔纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对大肠杆菌、白色念珠菌和金黄色葡萄球菌三种最具代表性的菌类均具有良好的杀灭作用，作用 60 分钟，杀灭率均可达到 98%。

本发明的制备特征是采用硫酸钛与硅酸钠反应，将反应所得沉淀物分散在硝酸银溶液中，并加入 Na_3PO_4 溶液混合反应，生成 Ag_3PO_4 沉淀，然后经干燥焙烧得到分散良好的纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_3$ 复合材料。

本发明涉及的主要工艺过程包括：首先在剧烈搅拌下，将 0.2-0.5mol/l $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 滴入 0.4-1.0mol/l 钠水玻璃溶液中，再用碱液调节 pH=8-10，保持该 PH 值并搅拌、老化 2-5h；以 2500-4500 转/分的速度离心沉降，将沉淀物先用蒸馏水洗涤，再用 10%-50% 浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液洗涤；将所得沉淀的充分分散在 0.1-0.8% 的硝酸银溶液中，再加入 Na_3PO_4 溶液混合反应，生成 Ag_3PO_4 沉淀，然后在超声分散作用下冷冻离心沉降；先在 60-80℃ 下真空干燥 8h，再升温至 100-250℃ 进行干燥，最后在 200-300℃ 中焙烧得到分散性很好的纳米复合微粉。用本发明方法制得的纳米复合 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 粉体，呈现出良好的分散性，粒度分布范围窄，粒径范围为 40-50nm。复合粒子表现出

良好的分散状态，主要是由于在 TiO_2 粒子表面包覆了一层 SiO_2 膜，降低了纳米 TiO_2/SiO_2 粒子的表面能，使复合后的粒子不易于团聚。另外，复合微粒良好的分散状态还与微粒的制备、洗涤和干燥等过程有密切关系。纳米 SiO_2 有助于提高 TiO_2 的光催化杀菌功能（详将实施例 2 和表 4）。用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液对沉淀进行洗涤，可以置换除去沉淀物中的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 。如果复合粒子中含有 Na^+ ，在反应过程中就会造成酸性中心中毒，使反应活性下降。实践证明，用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液比单纯用蒸馏水洗涤效果更好，离子除去更彻底，而 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} 可以在热处理中被除去。

所述的掺入的 $NaPO_4$ 和 $AgNO_3$ 的克分子比为 3:1，生成磷酸银的浓度介于 0.02-0.80%，但以 0.1% 为最佳，对大肠杆菌，金黄色葡萄球、白色念珠菌均显示出最高抑菌率（详见实施例 3）。

所述的不同干燥温度对纳米 TiO_2/SiO_2 复合材料的红外性能影响列于图 2。图 2 是 TiO_2/SiO_2 复合粉体在 100°C、150°C、200°C、250°C 四种不同温度下保温热处理后的红外光谱图。图中 3000-3500 cm^{-1} 区域的吸收峰是-OH 基团伸缩振动引起的，是各种-OH（如 $Si-O-OH$ 、 $Ti-O-OH$ ）峰的叠加，与结构水有关。1610 cm^{-1} 处的吸收峰是物理吸附水的 O—H 键的弯曲振动，位于 1000-1250 cm^{-1} 范围内不对称的肩峰是由 $Si-O-Si$ 键非对称的伸缩振动引起的；对称性振动 855 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} 的峰分别来自于 $Si-O-Si$ 键和 $Ti-O-Ti$ 键的贡献，而在 1023 cm^{-1} 的峰则是 $Si-O-Ti$ 和 $Si-OH$ 引起的。由图可以看出， TiO_2/SiO_2 凝胶经热处理后，有机基团的振动峰逐渐减弱，至 250 °C，有机基团完全消失。从图还可以看出，随着热处理温度逐渐升高， TiO_2/SiO_2 凝胶中的表面吸附水和化学结合水不但没有消失，反而有增大的趋势。其原因可能是 TiO_2 或 SiO_2 分子网络中的有机基团逐渐被炭化分解， SiO_2 具有很强的亲水和吸附水的能力，当这些样品放置在空气中，吸附了大量的水，并有部分水转变为化学结合水。

本发明制备的复合抗菌粉料具有以下特点：

(1) 在 TiO_2/SiO_2 复合抗菌剂中 Ag^+ 以化学键合的方式结合在基质晶体晶

格中。这种键合方式不会转变成 Ag_2O 而变色，能耐 800℃以上高温，且性质不受影响；

(2) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合抗菌剂耐久性较好，甚至在水中也未检测到沥出的 Ag^+ ；

(3) 高效广谱抗菌性，可防止环境中的细菌、霉菌和藻类生长，用量只是其它无机抗菌剂的十分之一。纳米的特殊结构应用于透明制品中不影响透明性；

(4) 由于复合抗菌剂中磷酸银含量只有千分之一，所以其价格低廉；

(5) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合抗菌剂应用领域广，可用于化妆品、医疗设备及需经蒸汽消毒的热包装等安全性要求高的材料。

因此，本发明的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子被认为一种很有应用前景的新型抗菌材料。

附图说明

图 1 是本发明提供的制备方法制备的纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的透射电镜照片。

图 2 是不同干燥温度下纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的红外谱图；横坐标为吸收峰的波数 (cm^{-1})，纵坐标为透射强度。

具体实施方式

实施例 1 纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合抗菌粉料的制备

将 0.2mol/l $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 按滴入 0.5mol/l 水玻璃溶液中，再用碱液调节 pH=9，保持该酸度值并搅拌、老化 2h；4500 转/分的速度离心沉降，将沉淀物先用蒸馏水洗涤，再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液洗涤；将所得沉淀充分分散在 0.1% 的硝酸银溶液中，再加入 Na_3PO_4 溶液混合反应，生成 Ag_3PO_4 沉淀，然后在超声分散作用下冷冻一段时间，再冷冻离心沉降；先在 80℃下真空干燥 8h，再升温至 120℃进行干燥，最后焙烧得到分散性很好的纳米复合微粉。图 1 是复合微粒的透射电镜 (TEM) 照片。图中的粒子粒径分布十分均匀，都在 50nm

左右。

实施例 2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对大肠杆菌、白色念珠菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果

将实施例 1 中制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体配制成 2% 的抗菌液；将待测菌种接种到 50ml 的液体摇瓶培养基中，培养 18h-24h，将菌液 1ml 加入到 100 ml 缓冲液中，即制得静息悬浮液，备用。抗菌检测的菌种为：大肠杆菌、金色葡萄球菌、白色念珠菌。然后取 0.5ml 菌液加入到 4.5 ml 含 0.5% 抗菌剂溶液中，分别用吸管将菌液 0.25ml 移到表面皿，并把液面铺成直径约 2cm 的圆，光照后，用 10M 0.85% 生理盐水洗后，每个表面皿的菌液接种于培养基中，35℃ 培养 24 小时，保温 90min，最后测定抑菌环的直径，其结果如表 1、表 2、表 3 所示，对其表面的大肠杆菌、白色念珠菌和金黄色葡萄球菌均具有良好的杀灭作用。与纯纳米 TiO_2 杀菌剂相比（表 4），在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的抗菌液中金黄色葡萄球菌存活率非常小， $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 杀菌率要高于纯 TiO_2 ，这表明纳米 SiO_2 有助于提高 TiO_2 的光催化杀菌功能。

表 1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对大肠杆菌（8099）的抑菌效果

剂量 / ml	编号	抑菌环直径 (mm)	平均值
0.25	1	20.23	20.38
	2	20.14	
	3	20.77	
0.10	1	18.56	18.53
	2	18.44	
	3	18.59	
0.05	1	15.18	15.27
	2	15.14	
	3	15.48	

表 2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对金黄色葡萄球菌 (ATCC6536) 的抑菌效果

剂量/ ml	编号	抑菌环直径 (mm)	平均值
0.25	1	23.77	23.48
	2	23.12	
	3	23.57	
0.10	1	20.35	20.57
	2	20.66	
	3	20.71	
0.05	1	18.92	18.75
	2	18.83	
	3	18.51	

表 3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 陶瓷膜对白色念珠菌 (ATCC10231) 的抑菌效果

剂量/ ml	编号	抑菌环直径 (mm)	平均值
0.25	1	19.71	19.72
	2	19.62	
	3	19.84	
0.10	1	16.58	16.64
	2	16.47	
	3	16.88	
0.05	1	15.69	15.67
	2	15.72	
	3	15.62	

表 4 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的抑菌实验结果

实验样品	A	B	C
细菌对照	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
实际细菌生长数 (个)	3.62×10^5	3.62×10^5	3.62×10^5
活菌数 (个)	1.28×10^4	5.2×10^4	1.23×10^5

A: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, B: 纯 TiO_2 , C: 对照样品

实施例 3 在 TiO_2/SiO_2 中掺杂不同浓度磷酸银对杀菌率的影响

在 TiO_2/SiO_2 中掺杂磷酸银，不仅能影响电子-空穴对的复合率，提高表面羟基位，改善抗菌效率，还可能使 TiO_2 的吸收波长范围扩大到可见光区域，增加对太阳能的转化和利用。离子掺杂对界面电子的迁移率、电荷载流子的复合率和光催化活性的影响与离子掺杂量有关，表 5 是在 TiO_2/SiO_2 中掺杂不同浓度磷酸银对杀菌率的影响（作用 60 分钟），由表可知，当磷酸银的浓度为 0.1% 是最佳掺杂浓度。掺杂的 Ag_3PO_4 是由 $AgNO_3$ 与 Na_3PO_4 反应而生成的。

表 5 在 TiO_2/SiO_2 中掺杂不同浓度磷酸银对杀菌率的影响

磷酸银浓度 (%)	大肠杆菌抑菌率 (%)	金黄色葡萄球抑菌率 (%)	白色念珠菌抑菌率 (%)
0.02	32.31	29.54	25.47
0.04	35.14	30.34	30.77
0.06	54.86	57.41	59.78
0.08	74.10	81.45	78.54
0.10	98.91	98.21	98.84
0.50	97.55	98.49	98.11
0.80	98.88	98.27	97.60

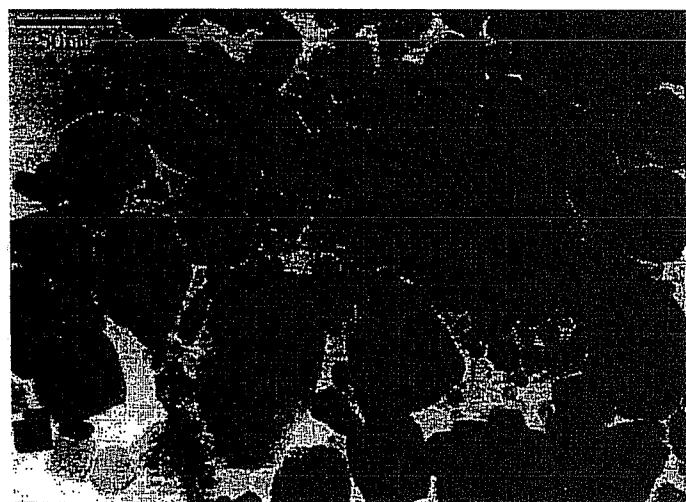


图 1

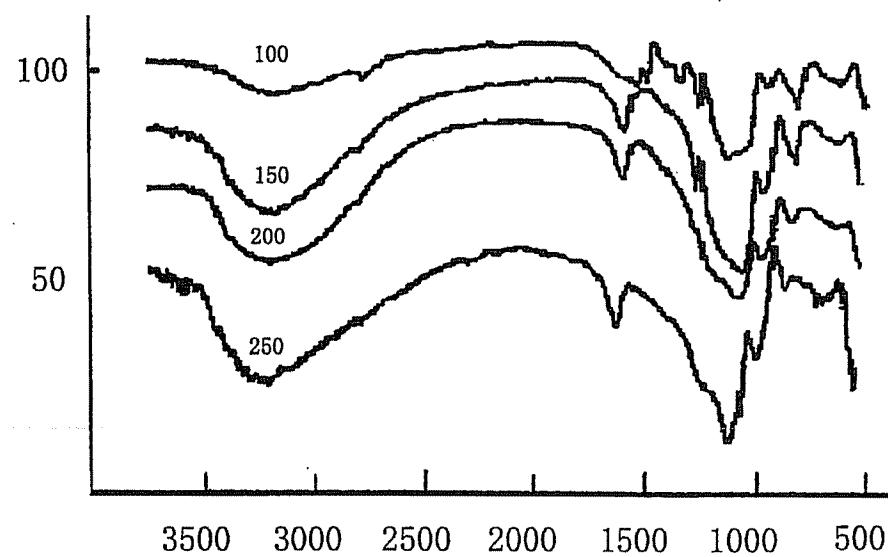


图 2